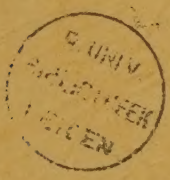
# Struktur und Widerstand sehr stark gestörter Kupferschichten bei tiefen Temperaturen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen



vorgelegt von

Ernst Feldtkeller

aus Berlin-Charlottenburg

Göttingen 1959

D 7

Referent: Professor Dr. R. Hilsch
Korreferent: Professor Dr. E. Meyer
Tag der mündlichen Prüfung: 17. 7. 59

Zeitschrift für Physik 157, 65—78 (1959)

Aus dem Ersten Physikalischen Institut der Universität Göttingen

# Struktur und Widerstand sehr stark gestörter Kupferschichten bei tiefen Temperaturen

Von

ERNST FELDTKELLER

Mit 10 Figuren im Text

*(Eingegangen am 27. Juli 1959)*

Copper and silver films were condensed with admixtures of SiO, LiF, $Cu_2O$ and Fe onto a substrate at 4° K. For a film with 16 atomic-% SiO, electron diffraction pictures at 4° K show a nominal crystallite size of 7 Å. This means that, even over small regions, there is no well defined lattice order. Such films have resistivities about 1500 times higher than that of the bulk metal at room temperature. The resistivity decreases on heating. Its temperature coefficient is negative also when the film is cooled again. The films are not so strongly disordered if only 9 atomic-% SiO is admixed. In addition, a dependence on evaporation temperature has been observed. LiF and $Cu_2O$ produce less disorder than SiO. Different interpretations of these observations are discussed.

The results with Fe show that solid solutions of high concentration can be obtained by condensing films onto very cold substrates, even when the solution components are only slightly soluble in one another at thermal equilibrium.

## § 1. Einleitung

Untersuchungen über den Einfluß von Gitterfehlern auf verschiedene physikalische Eigenschaften der Metalle haben in letzter Zeit mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Zur Erzeugung der Gitterstörungen verwendet man dabei die Bestrahlung mit energiereichen Teilchen, die Kaltverformung oder das Abschrecken von hohen Temperaturen. Einen extremen Fall der Abschreckung stellt die Kondensation eines Metalldampfes auf eine sehr kalte Unterlage dar. Durch diese „abschreckende Kondensation" gelingt es, besonders starke Störungen in den aufgedampften Schichten einzufrieren.

Der elektrische Widerstand und die Supraleitung solcher stark gestörter Schichten sind an unserem Institut für eine Reihe von Metallen eingehend untersucht worden[1]. Es zeigte sich, daß die meisten Metalle selbst bei tiefster Temperatur der Unterlage in kristalliner Form entstehen[2]. Die Kristallisation kann jedoch fast vollständig behindert werden, wenn man gleichzeitig mit dem Metalldampf eine störende

[1] HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. Suppl. **7**, 480 (1958).

[2] BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: Z. Physik **145**, 141 (1956).

Fremdsubstanz kondensiert. Auf diese Weise konnten z.B. Zinnschichten erhalten werden, deren Elektronenbeugungsdiagramme[3] unmittelbar nach der Kondensation bei tiefer Temperatur nur noch wenige verwaschene Ringe aufwiesen, wie man sie sonst von Flüssigkeitsdiagrammen her kennt. Gleichzeitig zeigte sich ein starker Einfluß dieser extremen Störung auf die Supraleitung der Schichten. So wird die Übergangstemperatur des Zinns in diesem gestörten Zustand auf über 7° K erhöht[4,5].

Während die Untersuchungen dieser stark gestörten Schichten bisher wesentlich im Zusammenhang mit der Supraleitung standen, also an supraleitenden Metallen ausgeführt wurden, sollte in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der kristallisationsbehindernden Zusätze auf Kupfer untersucht werden. Kupfer besitzt im Gegensatz zu vielen Supraleitern besonders ausgeprägte metallische Bindungskräfte. Außerdem ist es in letzter Zeit vielfach in Bestrahlungs- und Verformungsexperimenten verwendet worden. Gegenüber den dabei auftretenden relativ geringen Störkonzentrationen wurde hier der Einfluß extrem starker Störungen untersucht.

Als Zusatz wurde in der vorliegenden Arbeit SiO mitverdampft, um gleichzeitig dessen Einfluß als Störsubstanz genauer zu studieren. Eine starke Wirksamkeit des SiO auf die Kristallisation und damit auf die Supraleitung des Zinns war schon früher beobachtet worden.

Für diese Untersuchungen mußte das Kupfer zusammen mit der Störsubstanz bei Heliumtemperaturen kondensiert und Struktur und Widerstand unmittelbar nach der Kondensation und im Verlauf des Temperns beobachtet werden.

## § 2. Experimentelle Einzelheiten

Die verwendete Meßanordnung ist früher[3] beschrieben worden, so daß hier nur noch auf das Prinzip und einige Besonderheiten hingewiesen sei. An einen im hiesigen Institut üblichen Kryostaten, in dem nach der Methode von SIMON Helium durch einmalige Expansion verflüssigt wurde, waren die Elektronenquelle und der Photoplattenbehälter für die Elektronenbeugungsaufnahmen angebaut. Die Beschleunigungsspannung war 50 kV. Durch eine Anodenblende (Durchmesser 50 $\mu$) und eine Objektträgerblende (20 $\mu$) wurde in einfachem Schattenwurf ein feiner Elektronenstrahl ausgeblendet. Die Objektträgerblende trug einen dünnen Kollodiumfilm als Schichtunterlage. Das Beugungsbild der

[3] BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).
[4] BUCKEL, W., R. HILSCH u. A. SCHERTEL: Phys. Verh. **1**, 104 (1950).
[5] SCHERTEL, A.: Diss. Erlangen 1950.

Schicht wurde etwa 30 cm vom Objekt entfernt auf einer Perutz-Kontrastplatte aufgefangen. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 15 und 30 sec bei einem Anodenstrom von 10 μA.

Unmittelbar neben der Objektblende war eine Quarzplatte mit aufgedampften Goldelektroden als Unterlage für die Widerstandsmessungen am Heliumgefäß des Kryostaten angeordnet. Die Schichtabmessungen betrugen dort 1,4×9 mm. Die Schichtdicke lag meistens zwischen 200 und 300 Å. Solche Schichten waren noch nicht zu dick für Beugungsaufnahmen mit 50 kV-Elektronen. Andererseits war daran bereits eine lichtinterferometrische Schichtdickenmessung nach Tolanski zur Errechnung des spezifischen Widerstandes der Schichten möglich.

Wegen der hohen auftretenden Schichtwiderstände wurde die Spannung an der Schicht in Kompensationsschaltung gemessen. Die Belastungsstromstärke betrug 20 oder 100 μA. Der irreversible Widerstandsverlauf wurde, wie heute weithin üblich, durch isochrones stufenweises Tempern aufgenommen, d.h., an jedem Meßpunkt wurde die Temperatur 10 min lang festgehalten und am Ende dieser 10 min der elektrische Widerstand bestimmt. Die Temperatur wurde im Helium- und Wasserstoffbereich mit einem an mehreren Fixpunkten geeichten Thermoresistor gemessen, darüber mit einem Thermoelement. Für das verwendete Kupfer der Firma Schuchardt, München, war ein Reinheitsgrad von 99,993% angegeben. Das bei den meisten Versuchen als Störsubstanz dienende Siliziummonoxyd wurde sehr fein zermahlen, mit dem zerfeilten Kupfer innig vermischt und das Gemisch gleich danach ins Vakuum eingesetzt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von SiO sind in letzter Zeit eingehend untersucht und unter anderen von Brewer und Edwards[6] und Günther[7] beschrieben worden.

Alle wiedergegebenen Schichten wurden bei 4° K kondensiert. Die meisten enthalten die Störsubstanz im atomaren Mischungsverhältnis 1:5, d.h. in einer Konzentration von $16\frac{2}{3}$%.

Um eine Fraktionierung des Gemisches bei der Verdampfung zu vermeiden, wurde das Pulver in kleinen Portionen aus einem Drehrohr auf das Wolframband gestreut und jede Portion einzeln vollständig verdampft[8]. Das Wolframband wurde jedesmal vorsichtig hochgeheizt, weil sonst das sehr hochschmelzende[6] SiO vom Wolframband wegsprang.

Das Vakuum in der Apparatur betrug, nachdem die Photoplatten über Nacht im Vakuum entgast und alle kühlbaren Teile auf 90° K gebracht waren, etwa $10^{-6}$ Torr. Es sank bei Abkühlung durch flüssigen

[6] Brewer, L., u. R.K. Edwards: J. Phys. Chem. **58**, 351 (1954).
[7] Günther, K.-G.: Glastechn. Ber. **31**, 9 (1958).
[8] Queisser, H.-J.: Z. Physik **152**, 495 (1958).

Wasserstoff weiter ab. Diese Angaben betreffen den Druck an der zimmerwarmen Außenwand der Apparatur, an der die Penning-Vakuummeßzelle saß. Im Innern der kalten Abschirmbecher war das Vakuum sicher wesentlich besser.

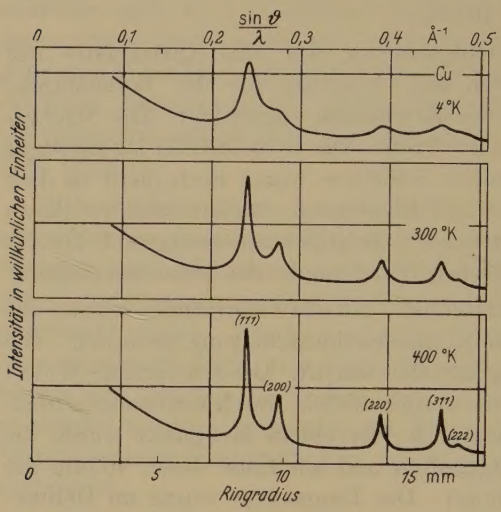



Fig. 1. Elektronenstreukurven einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht vor und nach Temperung auf 300 bzw. 400° K. Die Intensität wurde durch Photometrierung der Beugungsaufnahmen und Korrektur entsprechend der Schwärzungskurve der verwendeten Platten gewonnen. Der Abszissenmaßstab $\sin\vartheta/\lambda$ wurde an Hand der Aufnahme bei 400° K durch Einsetzen der Gitterkonstante für Kupfer geeicht, zugleich für alle weiteren Aufnahmen. Der Umrechnungsfaktor $\frac{\sin\vartheta/\lambda}{r}$ beträgt danach 0,0282 $Å^{-1}\,mm^{-1}$. Schichtdicke etwa 150 Å

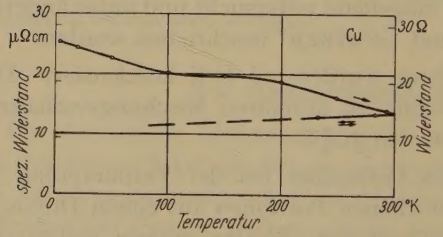



Fig. 2. Elektrischer Widerstand einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht. → irreversibler Verlauf beim Tempern, ⇆ reversibler Verlauf beim Wiederabkühlen. Schichtdicke 600 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

In Fig. 1 und 2 sind Elektronenbeugungsdiagramme und das Widerstandsverhalten einer reinen Kupferschicht wiedergegeben. Die Beugungsaufnahmen zeigen das normale kubisch-flächenzentrierte Kupfergitter. Setzt man voraus, daß die Linienbreite nur durch den Korngrößeneffekt und die Apparatebreite (hier 0,08 mm) bestimmt ist, so läßt sich daraus eine Kristallitgröße von etwa 25 Å für die Schicht vor der Temperung berechnen. Nach dem Tempern auf 300° K ist die Kristallitgröße auf 50 Å angewachsen, und bei 400° K weiter auf 100 Å.

Der Widerstandsverlauf (Fig. 2) ist dem von MÖNCH und SANDER[9] gefundenen ähnlich. Im Gegensatz zu anderen Metallen[2,10] mit niedrigerem Schmelzpunkt ist Kupfer nach der Temperung auf Zimmertemperatur noch ziemlich stark gestört, was sich in einem hohen Restwiderstand und einer entsprechenden Linienbreite der Beugungsaufnahmen äußert. Wie RASOR[11] zeigte, ist der Restwiderstand von

[9] MÖNCH, W. u. W. SANDER: Demnächst in Z. Physik.

[10] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

[11] RASOR, N. S.: Thesis Cleveland/Ohio, Case Institute of Technology, 1955. — Phys. Rev. **98**, 1555 (1955).

bei etwa 20° K aufgedampften Kupferschichten erst nach Temperung auf 550° K weitgehend ausgeheilt*.

Der Einfluß einer gleichzeitigen Kondensation von SiO ist für verschiedene Konzentrationen (9 und 16 At-%) in Fig. 3 und 4 dargestellt. Der Zusatz von 9 At-% SiO bewirkt eine merkliche Verbreiterung der Beugungsringe (Fig. 3 b). Noch immer sind jedoch die Linien (220) und (311) deutlich getrennt sichtbar. Entsprechend der Linienverbreiterung wird ein stark erhöhter Widerstand beobachtet (Fig. 4, Kurve b).

Ein Zusatz von 16 At-% SiO verhindert die Kristallisation des Kupfers so weitgehend, daß die Linien (220) und (311) nicht mehr getrennt zu erkennen sind (Fig. 3c); auch nicht bei subjektiver Betrachtung der Originalplatte. Die Halbwertsbreite des (111)-Maximums beträgt bei diesen Schichten vor der Temperung 2,1 mm. Zu ihrer Bestimmung wurde die in der Linie enthaltene (200) - Interferenz (vgl. Fig. 1) durch Symmetriebetrachtungen eliminiert[13].

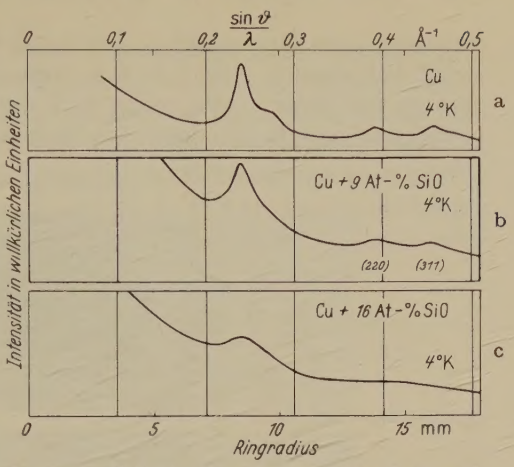



Fig. 3 a—c. Elektronenstreukurven von Kupferschichten mit verschiedenem SiO-Gehalt direkt nach dem Aufdampfen bei 4° K. Schichtdicken: a 150 Å, b 100 Å, c 250 Å

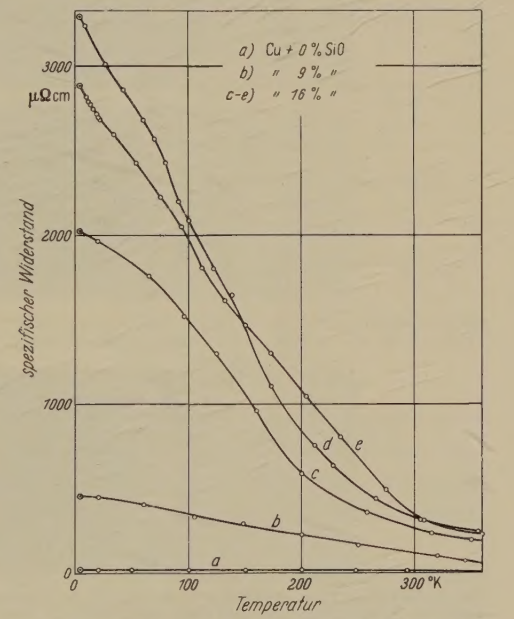



Fig. 4. Irreversibler Verlauf des spezifischen Widerstandes von Kupferschichten mit verschiedenem SiO-Gehalt. Die Schichtdicken lagen zwischen 100 und 300 Å

* Keith[12] beobachtete in einem Glaskryostaten an Kupferschichten, die allerdings bei 90° K aufgedampft waren, schon nach der Temperung auf Zimmertemperatur scharfe Röntgeninterferenzen.

[12] Keith, H.D.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 180 (1956).

[13] Germer, L.H., u. A.H. White: Phys. Rev. **60**, 447 (1941).

Berechnet man daraus nach v. LAUE rein formal die Kristallitgröße, so ergibt sich diese zu etwa 7 Å, d.h. etwa dem Doppelten der Gitterkonstanten von Kupfer. Von einem auch nur über kleine Bereiche gutausgebildeten Kristallgitter kann hier also kaum noch gesprochen werden.

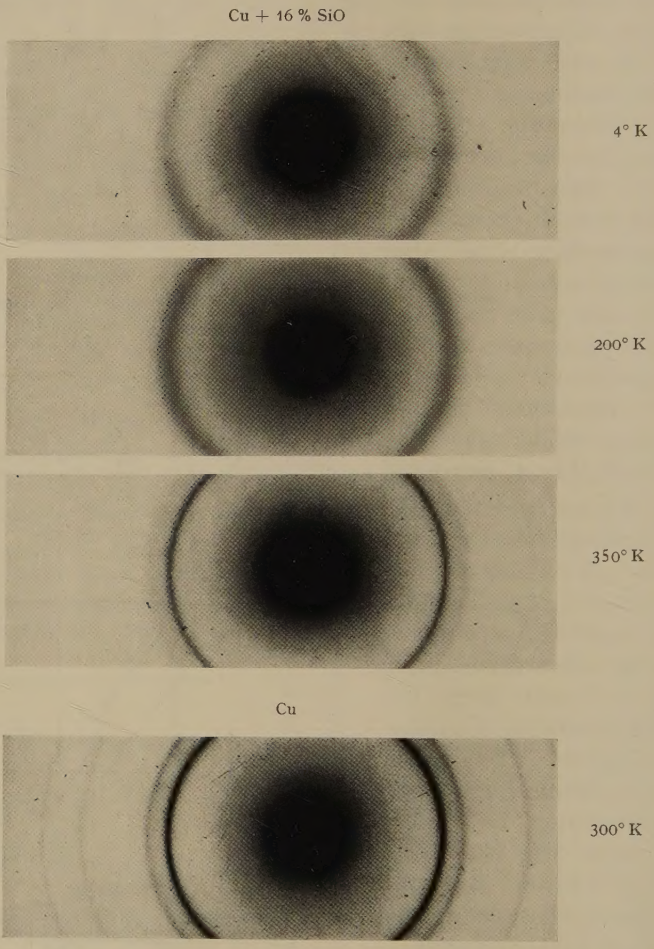



Fig. 5. Elektronenbeugungsaufnahmen an einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht mit einem Zusatz von 16 At-% SiO, direkt nach dem Aufdampfen und nach Temperung auf die eingetragenen Temperaturen. Darunter zum Vergleich Elektronenbeugungsaufnahme an einer bei 4° K aufgedampften reinen Kupferschicht nach Temperung auf Zimmertemperatur

Auch der Widerstand dieser Schichten ist noch weiter erhöht (Fig. 4, Kurven c bis e). Hier tritt von Schicht zu Schicht eine gewisse Streuung ein, deren Größe durch die Wiedergabe von drei Meßkurven aus einer größeren Anzahl von aufgenommenen angedeutet wird.

Diese Streuung in den Widerstandswerten ist nicht verwunderlich: Es zeigte sich nämlich, daß zur Erzielung der starken Gitterstörung die Substanz beim Verdampfen nicht zu stark erhitzt werden durfte. Bei der Herstellung der gezeigten Schichten wurde das Wolframband auf etwa 1700° C gebracht. Wenn dagegen die Substanz bei über 2000° C verdampft wurde, waren auch bei 16 At-% SiO-Zusatz die erwähnten Beugungslinien deutlich getrennt, und der Widerstand war noch niedriger als bei einer Schicht mit 9 At-% SiO. Der genaue Zusammenhang zwischen den Schichteigenschaften und der Verdampfungstemperatur wurde nicht weiter untersucht. Es zeigte sich jedoch bei allen (insgesamt neun) mit einer Wolframbandtemperatur von etwa 1700° C aufgedampften Schichten mit 16 At-% SiO-Zusatz das hier gezeigte verwaschene Beugungsbild und der gegenüber massivem Kupfer bei Zimmertemperatur etwa 1500fach erhöhte spezifische Widerstand.

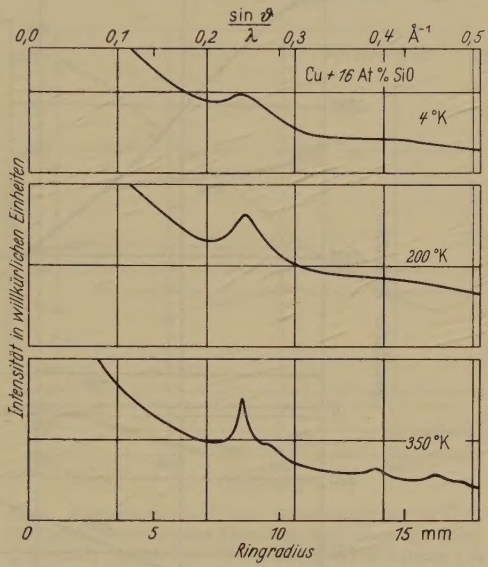



Fig. 6. Intensitätskurven der in Fig. 5 wiedergegebenen Elektronenbeugungsaufnahmen einer Schicht mit 16 At-% SiO. Schichtdicke 250 Å

Auf den deutlichen Unterschied zwischen 9 und 16 At-% SiO-Zusatz ist deshalb noch besonders hinzuweisen, weil er beweist, daß nicht irgendwelche mit der Aufdampfmethode zusammenhängenden unkontrollierbaren Einflüsse die wiedergegebenen extremen Störungen verursachen, sondern wirklich der hohe SiO-Gehalt dafür verantwortlich ist.

Da die besonders stark gestörten Schichten hier vor allem interessieren, ist deren Temperverhalten eingehend untersucht worden. Fig. 5 zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen an einer Kupferschicht mit 16 At-% SiO-Gehalt bei verschiedenen Temperaturen, darunter zum Vergleich eine Aufnahme an reinem Kupfer nach Erwärmen auf Zimmertemperatur. Die aus Fig. 5 gewonnenen Intensitätskurven für drei Temperaturen zeigt Fig. 6. Nach Temperung auf Zimmertemperatur entspricht die Linienbreite erst dem Zustand, der bei reinem Kupfer direkt nach dem Aufdampfen bei 4° K vorliegt.

Das Temperverhalten des Widerstandes einer solchen Schicht zeigt Fig. 7. Von 20, 150 und 360° K aus wurde die Schicht noch einmal auf 2° K (abgepumptes Helium) abgekühlt. Der dabei gemessene reversible (⇆) Widerstandsverlauf ist ebenfalls in die Figur eingetragen. In allen drei Fällen steigt der Widerstand zu tiefen Temperaturen hin wieder

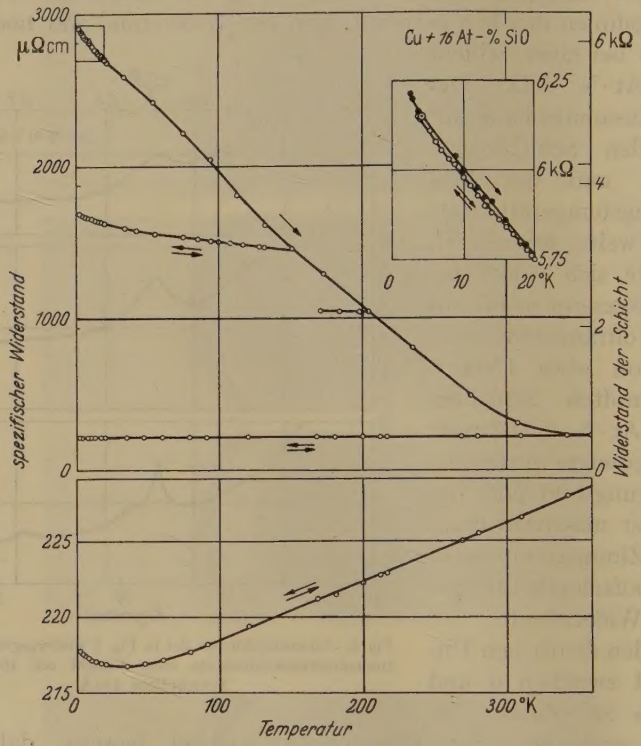



Fig. 7. Widerstandsverlauf einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht mit einem Zusatz von 16 At-% SiO. → irreversibler Abfall beim erstmaligen Erwärmen, ⇆ reversible Verläufe beim Wiederabkühlen. Im unteren Teil der Figur ist der Widerstandsverlauf nach Tempern auf 360° K in vergrößertem Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Der Widerstandsverlauf unterhalb 20° K ist ebenfalls in vergrößertem Maßstab im rechten oberen Teil der Figur herausgezeichnet. Dort bedeuten ••• Werte beim ersten Erwärmen, ooo Werte beim Wiederabkühlen. Schichtdicke 300 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

an. Nach Erwärmung auf 360° K tritt dieser Anstieg erst bei sehr tiefen Temperaturen auf, was im unteren Teil der Fig. 7 in vergrößertem Maßstab dargestellt ist. Der Widerstandsverlauf unterhalb 20° K ist im rechten oberen Teil der Fig. 7 ebenfalls vergrößert dargestellt. Die reversible Abkühlungskurve nach Erwärmen auf 20° K fällt fast mit der ursprünglichen Temperkurve zusammen.

Der negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes beim Abkühlen wurde bei allen nach dem beschriebenen Verfahren mit 16 At-%

SiO aufgedampften Schichten nachgewiesen. Mit seiner Deutung werden wir uns in § 3 vor allem zu beschäftigen haben.

Eine Stromabhängigkeit des Widerstandes, wie sie manchmal im Zusammenhang mit negativen Temperaturkoeffizienten anderer Schichten berichtet wurde[14 16], konnte im Bereich von 10 bis 200 μA nicht gefunden werden.

Um zu zeigen, daß die beobachtete starke Störung (breite Beugungsringe, hoher Widerstand usw.) nicht von Besonderheiten des Kupfers abhängt, z. B. dessen leichter Oxydierbarkeit, wurde auch Silber mit einem Zusatz von 16 At-% SiO untersucht. Es zeigten sich dieselben Elektronenbeugungsbilder (mit der Gitterkonstante des Silbers) und derselbe irreversible und reversible Widerstandsverlauf (Fig. 8). Der einzige Unterschied ist, daß der Widerstand oberhalb Zimmertemperatur wieder zunimmt. Dies tritt auch bei dünnen Schichten aus reinem Silber auf[17,18] und wird dort stets auf ein Aufreißen der Schicht und Inselbildung zurückgeführt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben dies bestätigt[19,20]. Silber neigt zu dieser Inselbildung viel mehr als Kupfer.

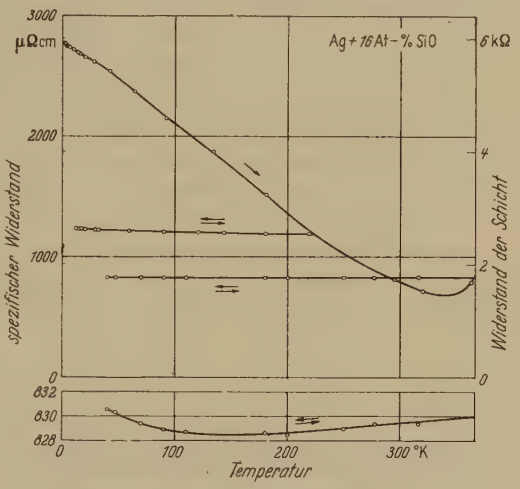



Fig. 8. Widerstandsverlauf einer Silberschicht mit 16 At-% SiO-Gehalt. → irreversibler Abfall beim erstmaligen Erwärmen, ⇆ reversible Verläufe beim Wiederabkühlen. Im unteren Teil der Figur ist der Widerstandsverlauf nach Tempern auf 360° K in vergrößertem Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Schichtdicke 300 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

Neben SiO als Störsubstanz sind auch andere Zusätze versucht worden. Fig. 9 gibt zum Vergleich die Beugungsaufnahmen an Schichten wieder, bei denen 16 At-% $Cu_2O$ bzw. 16 At-% LiF mitverdampft wurden. Man sieht, daß diese beiden Substanzen die Kristallisation nicht so

[14] Itterbeek, A. van, R. Lambeir, B. Franken, G. J. van den Berg u. D. A. Lockhorst: Physica, Haag **18**, 137 (1952).

[15] Mostovetch, N.: Ann. de Phys. **8**, 61 (1953).

[16] Ginzburg, N. I., u. A. M. Polyakov: Ž. tech. Fiz. **28**, 1029 (1958).

[17] Hamburger, L., u. W. Reinders: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **50**, 441 (1931).

[18] Suhrmann, R., u. W. Berndt: Z. Physik **115**, 17 (1940).

[19] Senett, R. S., u. G. D. Scott: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 203 (1950).

[20] Hanszen, K. J.: Z. Physik **150**, 527 (1958).

stark hemmen wie SiO. Entsprechend sind auch die Widerstände wesentlich niedriger. Bei 4° K betrug der spezifische Widerstand der LiF-haltigen Schicht rund 600 $\mu\Omega$ cm, der einer mit $Cu_2O$ aufgedampften nur 100 $\mu\Omega$ cm.

Die geringe Wirksamkeit des LiF könnte darauf zurückzuführen sein, daß LiF im Gegensatz zu dem amorph aufwachsenden SiO[6, 21] selbst eine starke Kristallisationstendenz hat und dadurch mehr zur Ausscheidung neigt. Einen ähnlichen Fall hat QUEISSER[8] beschrieben und diskutiert.

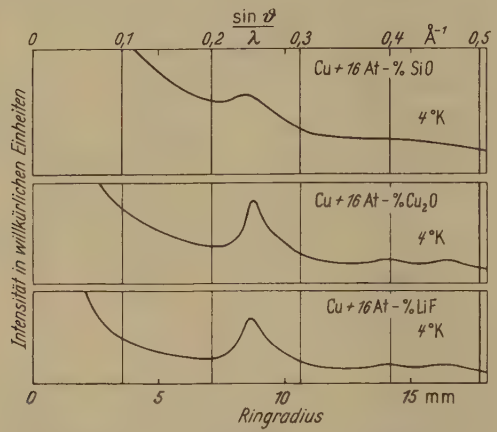



Fig. 9. Elektronenbeugungsaufnahmen an Kupferschichten unmittelbar nach der Kondensation mit 16 At-% SiO, 16 At-% $Cu_2O$, 16 At-% LiF

Die Ergebnisse mit $Cu_2O$ schließen einen nennenswerten Einfluß eines etwa vorhandenen Sauerstoffgehaltes im Kupfer auf unsere Versuche aus.

## § 3. Diskussion der Ergebnisse

Die Breite der Interferenzringe zeigt, daß durch gleichzeitige Kondensation von 16 At-% SiO die Kristallisation des Kupfers weitgehend verhindert werden kann. Die erhaltenen Beugungsdiagramme sind ähnlich verwaschen, wie man sie an Metallschmelzen[22] beobachtet. Unsere stark gestörten Schichten scheinen also so feinkristallin zu sein, daß wie in Schmelzen nur noch eine Nahordnung in den Schichten vorliegt. Ähnlich verbreiterte Interferenzringe erhielten KIRCHNER und RAETHER[23, 24] bei Reflexionsbeugungsaufnahmen an Goldschichten und KRAUSE[25] an einer polierten Zinnoberfläche. Auch sie deuteten dies

[21] GELLER, S., u. C.D. THURMOND: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5285 (1955).
[22] RICHTER, H., G. BREITLING u. F. HERRE: Naturwiss. **44**, 109 (1957).
[23] KIRCHNER, F.: Ergebn. exakt. Naturw. **11**, 64 (1932), Abb. 40.
[24] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **24**, 54 (1951) (S. 88).
[25] KRAUSE, R.: Wissensch. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig **3**, 405 (1953/54).

mit dem Vorhandensein nur extrem feiner Kristallite in der Nähe der Oberfläche.

Bei der Diskussion der Widerstandsmessungen sind drei besonders charakteristische Befunde zu deuten: 1. der hohe spezifische Widerstand unmittelbar nach der Kondensation, 2. der starke irreversible Widerstandsabfall beim Tempern und 3. der negative Temperaturkoeffizient bei reversiblen Abkühlungsversuchen.

Es liegt nahe, für den hohen Widerstand vor dem Tempern die Streuung der Elektronen an den vielen Korngrenzen der winzigen Kristallite verantwortlich zu machen. Berechnet man jedoch unter Beibehaltung der im kompakten Kupfer vorhandenen Konzentration von einem freien Elektron pro Atom (Masse = Vakuummasse) aus dem hohen spezifischen Widerstand von etwa 3000 $\mu\Omega$cm eine mittlere freie Weglänge, so ergibt sich ein Wert von 0,2 Å. Das ist weniger als $^1/_{10}$ der Gitterkonstante des Kupfers. Der beobachtete hohe Widerstand ist also durch einen Weglängeneffekt allein nicht zu erklären.

Auch eine starke Veränderung der Elektronenkonzentration ist nach orientierenden Untersuchungen des Hall-Effektes an einer mit 16 At-% SiO gestörten Schicht nicht anzunehmen.

Der hohe Widerstand solcher Schichten kann also nicht allein auf veränderten Substanzeigenschaften wie Konzentration und Beweglichkeit der Elektronen beruhen. Vor allem aber deutet auch der negative Temperaturkoeffizient auf eine andere Vorstellung hin. Negative Temperaturkoeffizienten von Schichtwiderständen sind mehrfach beobachtet worden, z.B. an kathodenzerstäubten Schichten von Dicken bis zu 2000 Å[26,27], die bekanntlich stets Gas eingeschlossen enthalten, und an sehr dünnen Aufdampfschichten[14–18,26,28,29], für deren geringe Dicke der elektrische Widerstand von stets mehr als $10^4\,\Omega$ einen Anhaltspunkt gibt. Solche besonders dünnen Schichten bestehen meist aus einzelnen Bereichen, die durch Risse getrennt sind. Diese Risse stellen einen Potentialwall dar, der von den Elektronen entweder durchtunnelt oder mit Hilfe einer thermisch aufzubringenden Austrittsarbeit überwunden werden muß, was beides zu einer Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im beobachteten Sinne führt. Ausführliche Rechnungen dazu hat z.B. Darmois[30] für die extrem dünnen Schichten von Mostovetch[15] angestellt.

[26] Kramer, J., u. H. Zahn: Naturwiss. **20**, 792 (1932). — Ann. d. Phys. **19**, 37 (1934).

[27] Itterbeek, A. van, et al.: Nature, Lond. **156**, 634 (1945); **158**, 100 (1946). — Physica, Haag **15**, 433 (1949); **16**, 907 (1950); **20**, 1 (1954).

[28] Suhrmann, R., u. W. Berndt: Naturwiss. **25**, 457 (1937).

[29] Suhrmann, R., u. H. Schnackenberg: Z. Physik **119**, 287 (1942).

[30] Darmois, G.: C. R. Acad. Sci. Paris **243**, 241 (1956). — J. Phys. Radium **17**, 211 (1956).

Eine nach diesen Befunden naheliegende Deutung für das Verhalten unserer Schichten ist es, anzunehmen, daß hier das SiO isolierende Trennschichten bildet. Bei der zunächst fast homogenen Verteilung des SiO ist es natürlich nur ein grobes Modell, hier von „Trennschichten" zu sprechen. Der negative Temperaturkoeffizient würde dann auf dem Durchtritt der Elektronen durch diese SiO-Trennschichten beruhen. Auch der besonders hohe Widerstand ist in diesem Bild gut zu verstehen.

Allerdings würde man in diesem Bild zunächst erwarten, daß beim Tempern mit dem Wachsen der Kupferkristallite (Beugungsdiagramme) auch die Trennschichten dicker werden, und der Widerstand auf diese Weise zunimmt. Ein solches Verhalten hat HAMPE[31] elektronenmikroskopisch an $SiO_2$-Schichten mit eingelagerten Goldkolloiden beobachtet. Bei den geringen SiO-Zusätzen unserer Schichten können die in den Korngrenzen zwischen den kleinen Kupferkristalliten liegenden SiO-Häutchen nur sehr dünn, unter Umständen monomolekular, sein. Durch die Rekristallisation beim Tempern wird die Zahl der Korngrenzen geringer, und das Kupfer schiebt dabei das SiO in kleine Bereiche zusammen. So wäre zu verstehen, daß der Widerstand nach dem Tempern mehr und mehr durch die metallischen Eigenschaften des Kupfers selbst bestimmt wird, und zum Schluß nur noch ein kleiner Anteil SiO-haltiger Korngrenzen zwischen großen Metallbereichen die kleine Aufkrümmung der reversiblen Widerstandskurve bei tiefer Temperatur verursacht*.

Durch dieses Modell sind alle beobachteten Erscheinungen — hoher Widerstand, Tempereigenschaften und negative Temperaturkoeffizienten — erklärbar. Ob der Durchgang der Elektronen durch die SiO-behafteten Korngrenzen mehr durch den Tunneleffekt oder mehr durch einen mit Austrittspotentialen arbeitenden Halbleitermechanismus, ähnlich dem von DARMOIS[30] vorgeschlagenen, bestimmt wird, läßt sich schwer entscheiden. Eine Deutung, wie sie GORTER[33] für die Messungen von VAN ITTERBEEK u. Mitarb.[14, 27] an sehr dünnen Eisen- und Nickelschichten wegen der Form der dort beobachteten Stromabhängigkeit des Widerstandes versuchte, braucht hier nicht in Erwägung gezogen zu werden, da eine Stromabhängigkeit des elektrischen Widerstandes hier nicht nachzuweisen war.

Der positive „metallische" Temperaturkoeffizient im linearen Teil der Abkühlungskurve von 360° K (Fig. 7) entspricht unter formaler

* Der Widerstandsverlauf bei den ausgetemperten Schichten erinnert auch an die mehrfach bei tiefen Temperaturen beobachteten Widerstandsminima, die mit Streuprozessen an bestimmten gelösten Störsubstanzen in Zusammenhang gebracht werden[32].

[31] HAMPE, W.: Z. Physik **152**, 470, 476 (1958).

[32] MACDONALD, D.K.C.: Handbuch der Physik, Bd. XIV. 1956.

[33] GORTER, C. J.: Physica, Haag **17**, 777 (1951).

Zugrundelegung der Matthiessen-Regel[34,35] einer „effektiven Schichtdicke", die viermal kleiner als die nach TOLANSKI gemessene ist. Dies zeigt, wie sehr die Strombahnen auch nach der Temperung auf 360° K noch eingeengt sind.

## § 4. Kupferschichten mit Eisenzusatz

Wie wir sahen, beruhte der hohe Widerstand der in § 2 und 3 beschriebenen Schichten auf der Wirkung isolierender SiO-Häutchen in den Kupferschichten. Erzeugt man dagegen Schichten mit einem metallischen Zusatz, so kann man erwarten, daß der Widerstand dort im wesentlichen nur durch Streuung der Elektronen an den Fremdatomen und den Gitterstörungen erhöht wird. Ein Beispiel dafür sollen Kupferschichten mit einem Zusatz von Eisen bilden. Sie interessierten auch wegen der direkten Vergleichsmöglichkeit zu Widerstandsmessungen an massiven Legierungen im Konzentrationsbereich der festen Lösung des Eisens im Kupfer.

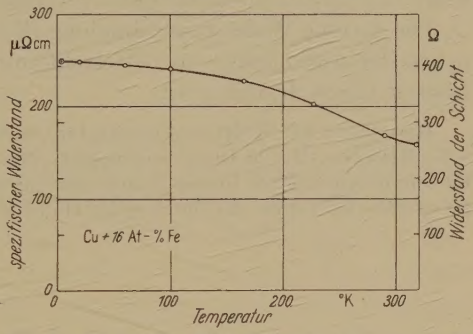



Fig. 10. Irreversibler Widerstandsverlauf einer bei 4° K aufgedampften Schicht aus Kupfer und Eisen im atomaren Mischungsverhältnis 5:1. Schichtdicke 400 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

Fig. 10 zeigt den Widerstandsverlauf für eine bei 4°K aufgedampfte Kupferschicht mit 16 At-% Eisenzusatz. Der Widerstand ist viel kleiner als bei den SiO-haltigen Schichten und tempert nur wenig aus. Auf die Wiedergabe der Elektronenbeugungsaufnahmen wurde hier verzichtet. Die Beugungslinien sind etwas weniger verbreitert als bei den Schichten mit 9 At-% SiO.

Hier bietet sich nun die Möglichkeit, abzuschätzen, welche Widerstandserhöhung zu erwarten wäre, wenn man annimmt, daß das Eisen atomar im Kupfer verteilt ist und somit jedes Eisenatom ein Streuzentrum für Elektronen bildet. Eine solche atomare Verteilung liegt bei stark verdünnten Legierungen, sog. festen Lösungen, vor. Für eine feste Eisen-Lösung in Kupfer geben PAWLEK und REICHEL[34–36] eine prozentuale Widerstandserhöhung $\Delta\varrho/c$ von 9,3 μΩ cm/At-% an. Dieser Wert gilt zwar nur für kleine Konzentrationen, die die Elektronenkonzentration des Kupfers noch nicht beeinflussen. Extrapoliert man trotzdem diese Messungen versuchshalber linear auf unsere Konzentration, so

[34] PAWLEK, F., u. K. REICHEL: Z. Metallkde **47**, 347 (1956).
[35] KAYSER, O., F. PAWLEK u. K. REICHEL: Metall **8**, 532 (1954).
[36] Vgl. auch VASSEL, C.R.: J. Phys. Chem. Solids **7**, 90 (1958).

ergibt sich eine spezifische Widerstandserhöhung von 155 $\mu\Omega$ cm. In unseren Schichten kommt zu der Streuung an den Eisenatomen noch die Streuung an physikalischen Gitterfehlern hinzu. Diese bewirkten schon beim reinen Kupfer vor der Temperung einen spezifischen Widerstand von 25 $\mu\Omega$ cm. Hier ist entsprechend den Beugungsdiagrammen etwas mehr anzunehmen. Daß man allein mit der Extrapolation der Legierungsmessungen schon ungefähr in die Größenordnung des gemessenen Widerstandes (250 $\mu\Omega$ cm) der eisenhaltigen Kupferschicht kommt, zeigt, daß die abschreckende Kondensation offenbar eine Methode zur Herstellung erzwungener fester Lösungen hoher Konzentration ist. Nach [34] sind im thermischen Gleichgewicht bei 20° C nur 0,16 At-% Eisen in Kupfer löslich, bei tieferer Temperatur noch wesentlich weniger.

Die geringe Widerstandsabnahme (Fig. 10) zeigt, daß beim Tempern neben der Ausheilung von Gitterfehlern nur langsam das Eisen aus der Lösung ausgeschieden wird.

Herrn Prof. Dr. R. Hilsch bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Hinweise sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. W. Buckel danke ich für sein unermüdliches Interesse und viele hilfreiche Diskussionen. Herrn J. Fortmann habe ich für die Ausführung der Hall-Effektsmessungen zu danken.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

## Lebenslauf

Ich wurde am 19. Oktober 1931 in Berlin-Charlottenburg geboren, verbrachte die ersten Lebensjahre in Berlin-Siemensstadt und kam 1936, als mein Vater Professor für elektrische Nachrichtentechnik an der TH Stuttgart wurde, nach Stuttgart. Ich besuchte vier Jahre die Grundschule und neun Jahre verschiedene Oberschulen in Stuttgart und Reutlingen, nach dessen Nähe unsere Familie (wir waren inzwischen sechs Geschwister) evakuiert war. Im Juni 1951 legte ich das Abitur ab. Nach der vorgeschriebenen halbjährigen Praktikantenzeit in feinmechanischen Betrieben begann ich mit dem Sommersemester 1952 das Physikstudium an der Technischen Hochschule Stuttgart. Ich hörte Vorlesungen bei den Professoren Dehlinger, Förster, Fues, Goubeau, Grammel, Kneser, Lösch und Schulz. Nach dem Vordiplom wurde ich auf Vorschlag von Herrn Professor Grammel in die Studienstiftung aufgenommen. Meine Diplomarbeit machte ich 1955 bis 1957 unter Herrn Professor Pick, dem ich viel zu danken habe. Sie wurde unter dem Titel „Zum Energieumsatz bei röntgenphotochemischen Prozessen in KBr-Kristallen" in J. Phys. Chem. Solids 4,50 (1958) veröffentlicht.
Im Mai 1957 nahm mich Herr Professor Hilsch in das Erste Physikalische Institut der Universität Göttingen auf, wo ich die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation ausführte.

Göttingen, im Juni 1959
Ernst Feldtkeller